

Design and characterization of a rapid response system based on piezoelectric detection

Cristina De Sousa ^{a,b} , Lisbeth Manganiello ^{*,b} , Antonio Millán ^c , Cristóbal Vega ^d ,
Wladimir Yanez-Vergara ^e 

^aDepartamento de Química Tecnológica, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^bCentro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^cDepartamento de Electrónica y Comunicaciones, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^dInstituto de Matemáticas y Cálculo Aplicado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^eCentro Nacional de Desarrollo e Investigación en Telecomunicaciones, Caracas, Venezuela.



<https://doi.org/10.54139/revinguc.v28i3.43>

Abstract.- Analytical arrangements based on quartz crystal microbalances are currently of great importance as they are techniques for the rapid qualitative or quantitative determination of chemical species, as well as allowing monitoring of the analysis in situ in real time. The present study presents the design and characterization of a rapid response measurement system based on piezoelectric detection. For its elaboration, an oscillatory circuit was built, a *home-made* type using a piezoelectric crystal with a cut-off frequency of 10 MHz as a means of detection. Measurements were made in the equipment without solvent and without analyte in order to verify the manufacturing cutoff resonance frequency and later using volumes of 10 and 20 μL for the solvent and saline solutions in order to verify their analytical response. The calibration curve obtained showed a linear behavior comprised in the range of (0.005 - 0.050) % w/v of NaCl with a correlation coefficient of 0.9219 and a precision expressed by the relative standard deviation (RSD) of 0.8124. The results allow to establish that the proposed instrumental development can be used satisfactorily in methodologies that require immediate response, high sensitivity and low sample volume.

Keywords: piezoelectricity; Quartz Crystal Microbalance (QCM); rapid response systems.

Diseño y caracterización de un sistema de respuesta rápida basado en detección piezoeléctrica

Resumen.- Los arreglos analíticos basados en microbalanzas de cristal de cuarzo (quartz cristal microbalance) actualmente tienen gran importancia por tratarse de técnicas de determinación cualitativa o cuantitativa de especies químicas en forma rápida, además que permiten monitorear el análisis in situ a tiempo real. En el presente estudio se expone el diseño y caracterización de un sistema de respuesta rápida de medida basado en detección piezoeléctrica. Para su elaboración se construyó un circuito oscilatorio, tipo *home-made* empleando un cristal piezoeléctrico de frecuencia de corte de 10 MHz como medio de detección. Se realizaron mediciones en el equipo sin solvente y sin analito con la finalidad de comprobar la frecuencia de resonancia de corte de fabricación, y posteriormente empleando volúmenes de 10 y 20 μL para el solvente y las soluciones salinas con el objetivo de verificar su respuesta analítica. La curva de calibración obtenida mostró un comportamiento lineal comprendido en el rango de (0,005 – 0,050) % w/v de NaCl con un coeficiente de correlación de 0,9219 y una precisión expresada por la desviación estándar relativa (RSD) de 0,8124. Los resultados permiten establecer que el desarrollo instrumental propuesto puede ser utilizado satisfactoriamente en metodologías que requieran inmediatez de respuesta, alta sensibilidad y bajo volumen de muestra.

Palabras clave: piezoelectricidad; microbalanza de cristal de cuarzo (QCM); sistemas de respuesta rápida.

Recibido: 07 de octubre, 2021.

Aceptado: 04 de diciembre, 2021.

* Autor para correspondencia:

Correo-e: lisbethmanganiello@gmail.com (L. Manganiello)

1. Introducción

La importancia de tomar decisiones expeditas para evaluar un parámetro de interés cuando se está frente a una situación bien sea de carácter ambiental, porque ha ocurrido un vertido accidental de un químico altamente tóxico; también cuando se deba controlar los niveles de monóxido de carbono (gas inodoro) por representar un riesgo de alta peligrosidad para los trabajadores en su ámbito de trabajo; o simplemente verificar a la brevedad posible el contenido de grasa de ciertos alimentos que se encuentran en una línea de producción industrial ha llevado a los investigadores en el campo del análisis a desarrollar arreglos de medida que permitan determinar de una forma cualitativa y/o cuantitativa, rápida y selectiva, diferentes elementos y compuestos. Estos desarrollos instrumentales han sido de alto interés en diversas áreas, tales como biología, medicina, procesos industriales, agroindustriales, entre otras [1, 2].

Entre los dispositivos más idóneos para la elaboración de sistemas de medida rápida se encuentran los sensores químicos, los cuales pueden ser definidos como dispositivos formados por una interfase química, que reacciona selectivamente con determinadas sustancias en fase líquida o gaseosa y un traductor físico que convierte la respuesta obtenida en señales eléctricas cuantificables. Por ejemplo, existen eventos que requieren el uso de estos dispositivos dada la inmediatez con que deben ser atendidos, tal es el caso de la manipulación de un gas inodoro altamente tóxico en un laboratorio, los sensores diseñados para tal fin pueden detectar su presencia (por fugas) y proteger de esta forma al personal que se encuentra en el área afectada. Entre los tipos de sensores químicos destacan los piezoeléctricos por su versatilidad para ser adaptados a sistemas de respuesta rápida, a continuación se describe el fundamento de su funcionamiento [2, 3].

La piezoelectricidad es un fenómeno eléctrico que se presenta en algunos minerales y fue descubierto por Marie Curie y Piere Curie a finales del siglo XIX. Es una propiedad física de algunos

materiales no conductores cristalinos como, por ejemplo, la turmalina, el cuarzo y la sal de *Rochelle*, en la que ante la variación de su estructura cristalina por una fuerza mecánica externa (tensión) genera un momento dipolar eléctrico y, con ello, un voltaje. Este proceso es llamado efecto piezoeléctrico directo (también se presenta un comportamiento inverso, es decir, que ante la aplicación de un campo eléctrico se produce una deformación), y aunque el fenómeno es perceptible de forma natural, en la industria se han creado algunas combinaciones con cristales ferroeléctricos que pueden ser optimizados al polarizarse [4, 5].

Los cambios másicos asociados a procesos que tienen lugar en las interfases químicas pueden ser convertidos en señales eléctricas mediante la utilización de transductores piezoeléctricos. Existen dos tipos básicos de dispositivos de sensores de masa, aquellos basados en el uso de ondas acústicas másicas (Bulk Acoustic Wave o BAW), también conocidos como microbalanzas de cristal de cuarzo (Quartz Crystal Microbalance o QCM) y los que utilizan ondas acústicas superficiales (Surface Acoustic Wave o SAW). Para ambos tipos de dispositivos se han encontrado aplicaciones en el campo de los sensores químicos [1, 3, 6, 7].

Una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) se fabrica cuando sobre un cristal piezoeléctrico se deposita un electrodo metálico (oro, plata, platino en el caso particular para biosensores) y se incorpora en un sistema oscilador. La frecuencia de resonancia f_0 de un cristal de cuarzo depende de su espesor y corte. La medida llevada a cabo mediante estos dispositivos es reproducible aún con pequeños cambios en el sistema (ejemplo la temperatura) de allí su carácter robusto. Además, su alta sensibilidad a los cambios de masa en su superficie que van desde los miligramos (10^{-3} kg) a los picogramos (10^{-15} kg) lo hace muy atractivo para los análisis donde se requiera contar con bajos límites de detección para determinados analitos aunado a lo asequible de su costo. Cuando una QCM es empleada como sensor se aprovechan los cambios en la frecuencia de resonancia del cristal debida a los cambios de masa en la superficie del electrodo metálico. Estos cambios

son directamente proporcionales a la frecuencia de resonancia y pueden ser evaluados mediante la ecuación (1) o *Ecuación de Sauerbrey*,

$$\Delta f = \frac{-2f_o^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (1)$$

A continuación se definen los términos de la ecuación:

- Δf como la variación de frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo.
- Δm corresponde a los cambios de masa en su superficie.
- f_o es la frecuencia reportada inicialmente (antes que se produzcan los cambios).
- A es el área activa del PZ conformada por el electrodo de diseño.
- ρ_q es la densidad del dispositivo piezoeléctrico.
- μ_q es el patrón de corte.

La ecuación (1) presenta un signo negativo que muestra el incremento másico en la superficie del sensor, corrigiendo de esta forma el efecto de disminución que experimenta la frecuencia de resonancia en el proceso de medida por la adsorción de un determinado compuesto [2, 6, 7, 8, 9, 10].

El estudio de los sensores piezoeléctricos cubre un amplio rango de aplicaciones experimentales, especialmente en los campos de las comunicaciones, automatización industrial, diagnóstico médico, control ambiental, entre otros. El desarrollo de la propiedad de la piezoelectricidad de algunos materiales es estimulado por los avances científicos, así como también por requerimientos técnicos y económicos de nuevos y mejores diseños instrumentales, es decir, el impulso del mercado piezoeléctrico y el empuje tecnológico están correlacionados [8].

Es importante resaltar que en la actualidad existen muchos usos de los sensores piezoeléctricos, especialmente en las áreas de salud, ambiente e industria alimenticia, así como también en el entorno industrial. Sharma *et al.* [11], presentaron

un método de monitoreo en tiempo real para detectar el lapso óptimo de fermentación del té negro usando una nariz electrónica que consta de ocho sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). El control del proceso juega un papel importante para determinar la calidad del producto terminado.

Wojciech *et al.* [12], también hicieron uso de las narices electrónicas como indicadores de la calidad de la carne. Algunos compuestos volátiles se pueden utilizar como indicadores de deterioro, por lo que resulta útil un dispositivo equipado con un sensor sensible a determinados olores. Su principio de funcionamiento se basa en medir los cambios en la frecuencia de vibración de un cristal piezoeléctrico provocados por la exposición al olor.

En el sector de la salud, Bhimaraju *et al.* [13], realizaron un estudio comparativo sobre la eficacia de distintas mascarillas para mantener el material particulado por debajo de 2,5 micrones, con la finalidad de prevenir el Covid-19 a costos más económicos. Los investigadores para sus pruebas simularon un individuo que respira aire que contiene gotitas respiratorias a través de una máscara. El experimento se realizó mediante la construcción de una cámara en la que un maniquí enmascarado inhala la solución salina en aerosol al 0,9 %. Para generar las partículas de aerosol, utilizaron un nebulizador atomizador de malla portátil MAYLUCK, simulando un estornudo o gotitas de tos. Cuando se enciende el nebulizador, un cristal piezoeléctrico de cerámica vibra emitiendo ondas ultrasónicas de alta energía que atraviesan la solución y emiten diminutas partículas de aerosol a través de un micro malla. Los resultados experimentales demostraron que la eficacia de filtración de las máscaras de tela con almidón ligero o pesado puede acercarse al rendimiento de máscaras mucho más costosas. Este descubrimiento respalda la idea de mejoras de bajo costo para reducir la transmisión y proteger a las personas de contraer COVID-19.

En materia de fluidos, destaca el trabajo de Pontes *et al.* [14], donde proponen un método para medir la tasa de flujo de líquidos, colocando sensores piezoeléctricos incrustados en tuberías para detectar las fluctuaciones de presión del

flujo turbulento. Como la fluctuación de la presión está directamente relacionada con la velocidad del flujo, las respuestas eléctricas de los sensores piezoeléctricos están correlacionadas con el caudal. También realizaron mediciones de la vibración de la tubería con acelerómetros con fines comparativos. Los análisis en el dominio de la frecuencia demuestran que la respuesta de los sensores piezoeléctricos está relacionada principalmente con la fluctuación de presión del flujo turbulento.

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de un sistema de respuesta rápida empleando un cristal piezoeléctrico como sistema de detección. Entre los atributos del prototipo desarrollado se encuentran, fácil manipulación, alta sensibilidad y bajo mantenimiento.

2. Metodología

2.1. Reactivos, materiales y equipos

Reactivos

Agua destilada, cloruro de sodio de alta pureza.

Materiales

Tubos plásticos de capacidad de 2 mL, puntas plásticas de capacidades de 100 μL y 1000 μL , balón aforado 100 mL, vaso de precipitado de capacidad 100 mL.

Insumos para la construcción del circuito oscilatorio

Cristal piezoeléctrico de cuarzo de 10 MHz, tarjeta de circuito impreso, compuerta lógica 74HCU04, conector para el cristal, resistencias (R1 y R2), capacitores (C1 y C2), conector de salida, capacitores para filtro de alimentación y Entrada de alimentación +6VDC.

Equipos

Frecuencímetro marca Hewlett Packard (HP), modelo 5385 A Frequency Counter 115 V \pm 10 % y micro-pipetas automáticas de (10-100) μL y (100-1000) μL , marca Eppendorf Series 2100.

2.2. Construcción del circuito oscilatorio, tipo “home-made” [15, 16, 17]

El circuito oscilador con cristal de cuarzo de onda cuadrada funciona con base en las características de operación de las compuertas lógicas inversoras y las propiedades piezoeléctricas de los cristales de cuarzo. Se construyó el Circuito Oscilador Pierce con la estructura, conexiones y valores de componentes que están indicados en la Figura 1, donde se visualiza el esquema electrónico. En la Figura ??, se presenta el diagrama del cristal de 10 MHz piezoeléctrico de cuarzo, donde se señalan las dimensiones de sus componentes.

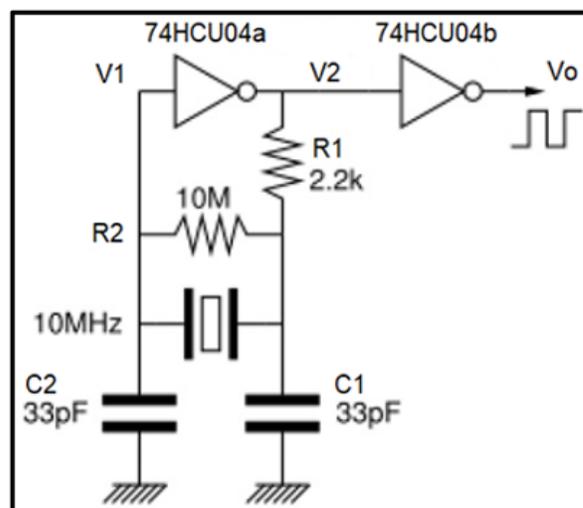


Figura 1: Circuito Oscilador de Pierce con compuerta lógica CMOS

2.3. Procedimiento para verificar el diseño del circuito oscilatorio

Se realizaron mediciones en el sistema sin solvente y sin analito con la finalidad de comprobar la condición del cristal, es decir, la frecuencia de corte (10 MHz) de fabricación. Se tomó un tiempo de respuesta del frecuencímetro de diez (10) segundos, para intervalos de tiempo de uno (01) hasta cinco (05) minutos.

2.4. Procedimiento para verificar la respuesta del montaje instrumental

Se realizaron las mediciones con solvente y soluciones salinas, con la finalidad de comprobar

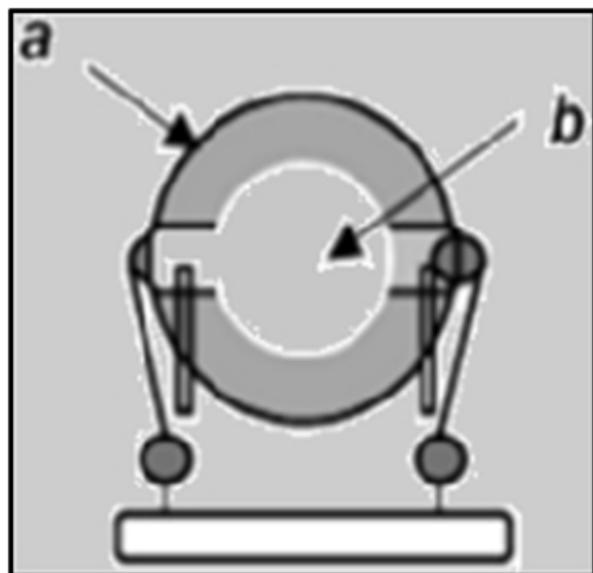


Figura 2: Dimensiones del sensor piezoeléctrico. El disco de cuarzo señalado con la letra *a* tiene 14 mm de diámetro y 0,17 mm de espesor y el electrodo de oro indicado con la letra *b* tiene 7,8 mm de diámetro.

la respuesta proporcional del cristal. Inicialmente se efectuaron cuatro (04) lecturas con 10 μL de agua como solvente en un intervalo de tiempo de uno (01) a (02) dos minutos y luego se repitió el procedimiento con 20 μL de solvente. En este proceso se obtiene una frecuencia inicial (F_0), sin solvente y luego las frecuencias de lectura en los tiempos de uno (01) y (02) dos minutos. Cabe destacar que entre lecturas, el cristal debe estar seco. De esta manera se obtiene en cada lectura un diferencial de frecuencia (ΔF), que viene dado por la diferencia de la frecuencia medida menos la frecuencia inicial, tal como se muestra en la ecuación (2) [18].

$$\Delta F = F_{\text{medida}} - F_0 \quad (2)$$

Posteriormente, a partir de una solución madre de cloruro de sodio (NaCl) al 1 % m/v se prepararon (05) cinco soluciones salinas de trabajo con las siguientes concentraciones:

$$(0,005; 0,010; 0,025; 0,050 \text{ y } 0,100) \% \text{ v/v}$$

Las cuales fueron medidas en el sistema piezoeléctrico, desde la más diluida a la más

concentrada, en un intervalo de tiempo desde (01) uno hasta (05) cinco minutos y utilizando un volumen de 20 μL para cada una de las soluciones. Al igual que en el proceso anterior, se obtiene un diferencial de frecuencia, tal como se observa en la ecuación (3).

$$\Delta F = F_{(\text{sol.NaCl})} - F_0 \quad (3)$$

Con estas medidas realizadas, se construyen las gráficas de calibración de diferencial de frecuencia (ΔF) versus porcentaje de la solución salina (% NaCl), aplicándose así las dos hipótesis del método de los mínimos cuadrados. La primera de ellas, es que existe una relación lineal entre la cantidad del analito (x) y la magnitud de la variable medida (y), como se muestra en la ecuación (4):

$$y = a + bx \quad (4)$$

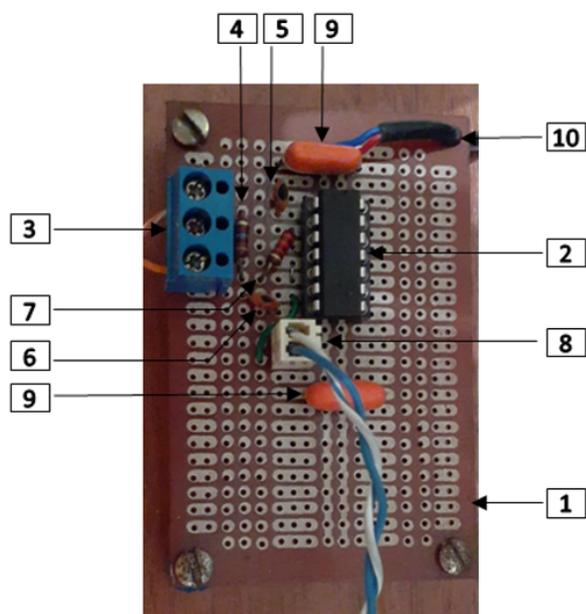
Donde a es el valor para y cuando x es cero (ordenada en el origen) y b es la pendiente de la recta. La segunda hipótesis, expresa que los errores que puedan reportarse en las medidas son causados por la variable dependiente y , por lo tanto, no puede ser atribuidos a la variable independiente x lo que implica que la preparación de los patrones no acarrea errores significativos [19].

3. Discusión de resultados

3.1. Diseño y verificación del sistema de detección piezoeléctrica

En la Figura 3, se muestra el detalle de los componentes que conforman el circuito oscilatorio tipo *home-made*, el cual es acoplado al cristal piezoeléctrico de cuarzo y conectado al frecuencímetro. Así también, en la Figura 4, se observa la lectura de 10.0182847 MHz en la pantalla del medidor de frecuencia, lo que concuerda con la reportada por el fabricante; por lo tanto el diseño del circuito realizado en el laboratorio está correctamente construido.

La Tabla 1 muestra los resultados de las mediciones de frecuencia en el sistema, sin solvente y sin analito, de manera que se puede verificar la calibración instrumental para un lapso de respuesta de 10 segundos, seleccionado en el frecuencímetro.



1: Tarjeta de circuito impreso, 2: Compuerta lógica 74HCU04, 3: Conector para el Cristal, 4: Resistencia R2, 5: Capacitor C2, 6: Capacitor C1, 7: Resistencia R1, 8: Conector de salida, 9: Capacitores para filtro de alimentación, 10: Entrada de alimentación +6VDC.

Figura 3: Montaje experimental del circuito oscilador

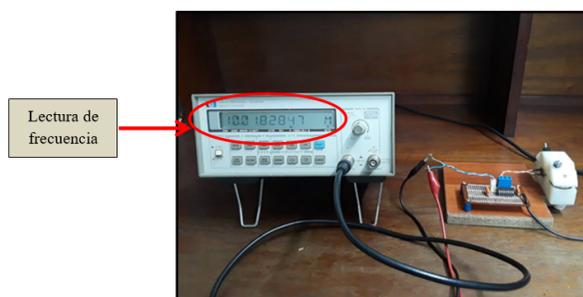


Figura 4: Montaje del circuito *home-made* acoplado al cristal piezoeléctrico de cuarzo, con medidor de frecuencia

Las lecturas se realizaron tomando intervalos de un (01) minuto entre cada una, comenzando desde uno hasta cinco minutos. Además, se observa que las variaciones de las medidas en los tiempos de uno y cinco minutos se encuentran en la última cifra decimal, excepto en las lecturas restantes, ya que sus variaciones se evidencian en las dos últimas cifras. En el caso del primer minuto, se podría afirmar que a pesar de que se tomaron solo seis (6)

medidas en un periodo muy corto, posiblemente no hubo alteraciones en la relación señal / ruido, debido a la ausencia de fluctuaciones eléctricas. En el quinto minuto, se tomaron treinta (30) medidas, estos valores demuestran la estabilidad del sistema de detección.

Tabla 1: Mediciones de frecuencia sin solvente y sin analito

Tiempo (min)	Frecuencia promedio \pm desviación estándar (MHz)
1	$10,0182078 \pm 4 \times 10^{-7}$
2	$10,018200 \pm 2,8 \times 10^{-6}$
3	$10,018203 \pm 2,4 \times 10^{-6}$
4	$10,018200 \pm 1,6 \times 10^{-6}$
5	$10,018202 \pm 8 \times 10^{-7}$

Es importante resaltar que los sensores piezoeléctricos realizan mediciones a tiempo real, por lo se debe considerar las variaciones derivadas de la relación señal / ruido. Por lo tanto, es recomendable tomar un tiempo superior a cuatro minutos a fin de obtener un mayor número de lecturas y en consecuencia una menor desviación estándar entre los valores de frecuencia reportados.

3.2. Respuesta analítica del sistema de detección piezoeléctrica

Para determinar la respuesta analítica del sistema de detección piezoeléctrica se emplearon soluciones salinas a diferentes concentraciones preparadas en agua como solvente.

a) Comportamiento de la señal analítica de acuerdo con el volumen de muestra

Para seleccionar el volumen más adecuado de la muestra, se realizó una comparación entre las diferencias de frecuencias (ΔF) de las soluciones de NaCl preparadas a diferentes concentraciones. En las Tablas 2 y 3, se aprecia la frecuencia del solvente, la frecuencia promedio de las dos lecturas realizadas para cada solución a su respectiva concentración y la diferencia de frecuencia (entre el solvente y la solución salina), para los volúmenes de 10 y 20 μL respectivamente a un tiempo de 5 minutos.

Las lecturas de frecuencia reportadas en la Tabla 2 muestran que la frecuencia medida para

Tabla 2: Mediciones de frecuencia promedio y diferencias de frecuencia de las soluciones salinas para un volumen de 10 μL a un tiempo de 5 min

Concentración de las soluciones (% m/v)	Frecuencia promedio de las soluciones (MHz)	Diferencia de frecuencia ($\Delta F = F_{ste} - F_{sol}$) (MHz)
0,005	10,0124745	0,0004935
0,010	10,0123075	0,0006605
0,025	10,0126640	0,0003040
0,050	10,0124420	0,0005260
0,100	10,0126070	0,0003610

Frecuencia promedio del solvente (F_{ste})= 10,0129680 MHz

Tabla 3: Mediciones de frecuencia promedio y diferencias de frecuencia de las soluciones salinas para un volumen de 20 μL a un tiempo de 5 min

Concentración de las soluciones (% m/v)	Frecuencia promedio de las soluciones (MHz)	Diferencia de frecuencia ($\Delta F = F_{ste} - F_{sol.}$) (MHz)
0,005	10,0121190	0,0005365
0,010	10,0120855	0,0005700
0,025	10,0118130	0,0008425
0,050	10,0117400	0,0009155
0,100	10,0117340	0,0009215

Frecuencia promedio del solvente (F_{ste})= 10,0126555 MHz

la solución de 0,025 % de NaCl, la cual aumenta en vez de seguir disminuyendo de acuerdo al comportamiento esperado en la superficie del sensor piezoeléctrico, que establece que a medida que aumenta la masa la frecuencia oscilatoria disminuye. Un comportamiento análogo se presenta para la solución de 0,100 % NaCl. Las fluctuaciones inconsistentes en las frecuencias medidas para las concentraciones de (0,025 y 0,100) % de NaCl se asocian a errores propios del instrumental al dispensar un volumen tan pequeño de muestra. Para un volumen de 20 μL , se evidencia que los valores obtenidos muestran una tendencia acorde con lo que indica la teoría [6], es decir, al aumentar la concentración de la solución salina debe disminuir la frecuencia y aumentar la diferencia de frecuencia (ΔF), ya que está aumentando la masa. Por lo tanto se concluye que el volumen más adecuado es de 20 μL .

b) Perfil de la señal analítica empleando una solución de 0,025 % m/v de NaCl

La Figura 5, muestra el perfil de la señal analítica, frecuencia – tiempo para una solución salina determinada con un volumen de muestra de 20 μL . La gráfica ilustra las dos señales correspondientes al solvente (agua) y a la solución 0,025 % de NaCl, líneas roja y negra respectivamente. La diferencia de frecuencia (ΔF) entre la frecuencia promedio del solvente (agua) y frecuencia promedio la solución patrón se toma como la respuesta analítica del sistema piezoeléctrico.

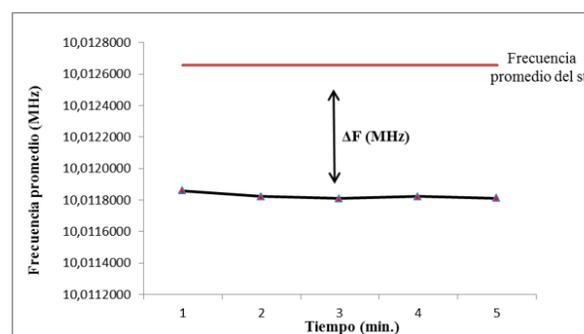


Figura 5: Frecuencia Vs tiempo de la solución de NaCl de 0,025 % m/v con un volumen de 20 μL

La repetición de las medidas de frecuencia en relación a las dos especies estudiadas (solvente y patrón) considerando un tiempo de uno hasta cinco minutos indica la estabilidad del arreglo instrumental diseñado. Los resultados ratifican que la frecuencia de la solución salina patrón disminuye con respecto a la del solvente debido a la detección del cambio de masa en la superficie del sensor [20, 21].

c) Determinación de los parámetros de calidad del sistema de detección piezoeléctrica empleando soluciones salinas de NaCl

En la Figura 6, se muestra la variación de la frecuencia con respecto a las concentraciones de las soluciones de NaCl, con un volumen de 20 μL y un tiempo de 5 minutos. El comportamiento de la gráfica es ascendente, debido a que las diferencias de frecuencia entre el solvente y las soluciones (ΔF) es mayor a medida que aumenta la concentración de éstas, ya que la frecuencia en

la microbalanza de cristal de cuarzo decrece con el aumento de las concentraciones de las soluciones salinas, puesto que hay más cantidad de soluto [20, 21].

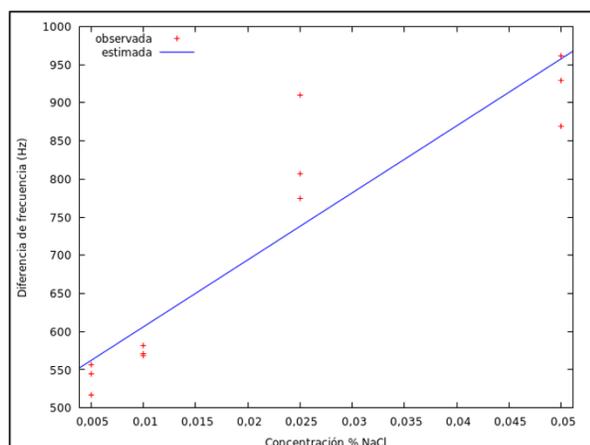


Figura 6: Diferencia de la frecuencia Vs concentración de las soluciones de NaCl, con un volumen de muestra de 20 μL a un tiempo de 5 minutos

Cabe señalar que cuando un cristal se coloca en contacto con una solución, la frecuencia de oscilación depende del solvente utilizado. Es importante determinar que otros factores afectan esta frecuencia para entender el mecanismo de oscilación del cristal y su potencial desarrollo como sensor. Los cambios de frecuencia resonante en estos dispositivos, no son solo debidos a la adición de materia, sino que también están generados por cambios viscoelásticos que afectan todo el sistema. Al poner en contacto la superficie del cristal piezoeléctrico con una solución, los cambios de frecuencia resonante dependen de cambios en la densidad, viscosidad y conductividad específica de la solución [18]. Lo anteriormente expuesto explica la desviación de la linealidad de algunos valores o medidas en las curvas de calibración. En la presente investigación se observa como la concentración de 0,100 % m/v de NaCl no obedece al comportamiento esperado para formar parte del rango lineal; también hay que recordar que la linealidad depende del cumplimiento de la Ley de Beer para soluciones muy diluidas [22, 23]; además que los sensores piezoeléctricos son dispositivos diseñados para medir cantidades muy pequeñas de

masa, capaz de registrar valores alrededor de 1 μg o 10^{-12} g [18].

La Tabla 4 agrupa los parámetros de calidad que definen la precisión del sistema diseñado. El coeficiente de regresión y el R^2 indican que existe una alta correlación entre los valores de los patrones de las soluciones salinas con los ΔF correspondientes. Los valores correspondientes a las desviaciones estándar (absoluta, relativa y media), coeficiente de variación y varianza se encuentran en el orden de los decimales, lo cual indican que son mínimas las variaciones entre las medidas [24]. De acuerdo con los resultados el diseño instrumental basado en detección piezoeléctrica presenta una alta precisión. El manejo estadístico de los resultados se realizó mediante Gnu Regression and Time-series Library, *Gretl*.

Tabla 4: Parámetros de calidad del sistema de respuesta rápida basado en detección piezoeléctrica

Parámetro	Resultado
Ecuación de la recta estimada para n=12	$\Delta F = 518 + 8,790 \times 10^3$ (% m/v)
Coeficiente de regresión R	0,9219
R^2	84,9907
Media	0,0225
Desviación estándar absoluta	0,0183
Desviación estándar relativa (RSD)	0,8124
Desviación estándar de la media (Sm)	0,0053
Coeficiente de variación (CV).	0,8124
Varianza	0,0003
Sensibilidad (m)	$8,790 \times 10^3$
Sensibilidad analítica ($\gamma = m/Sy$)	50,4343
Rango lineal	(0,005 - 0,05) % m/v NaCl

d) Sensibilidad del sensor piezoeléctrico

De acuerdo al resultado de la sensibilidad mostrado en la Tabla 4, para el sistema de detección piezoeléctrica estudiado, cabe destacar que se trata de un diseño de medida de alta sensibilidad.

También se observó un valor alto de la sensibilidad analítica, parámetro que relaciona las concentraciones de los patrones de medida y se mantiene constante ante las variaciones

de la variable dependiente referente a los ΔF de frecuencia. Para realizar el estudio de la sensibilidad del sensor piezoeléctrico del sistema de medida utilizado, se hace uso de la gráfica de la Figura 6, ya que la pendiente de la recta es una medida de la sensibilidad del método estudiado. El parámetro establece que la sensibilidad es mayor a medida que se observe mayor elevación en la línea de tendencia de la curva. Además, si el coeficiente de variación es menor al 5 % mayor es la linealidad de la misma [24, 25, 26].

En caso de una masa baja y ausencia de cambios de frecuencia no relacionados con la masa, la gráfica de calibración intrínseca es lineal, $\Delta f = -Cf(\Delta m/A)$. La pendiente del gráfico, es decir, el cambio de frecuencia medido por cambio de masa unitario, $\Delta f/\Delta m$, representa la sensibilidad de masa integral, Cf , normalmente, expresada en $\text{Hz cm}^2\text{ng}^{-1}$. La sensibilidad de masa diferencial, $cf = df/dm$, describe el cambio de frecuencia debido a un cambio de masa local, m , en el área acústicamente activa, A , del cristal de cuarzo. La sensibilidad diferencial de la masa varía en esta área. La sensibilidad integral de la masa se define por la integral de la sensibilidad diferencial de la masa sobre el área acústicamente activa [24, 26].

Cuando se utilizan sensores de masa es preciso establecer cuál es la frecuencia de resonancia más conveniente, y por tanto estudiar que cristal y que circuito es el más adecuado. La sensibilidad es inversamente proporcional al diámetro y al espesor del cristal. Se pueden mejorar la sensibilidad y los límites de detección utilizando cristales con mayores frecuencias resonantes, aunque la fabricación y el manejo de tales dispositivos se complican notablemente, ya que para frecuencias mayores a 15 MHz las láminas circulares resultan excesivamente delgadas. Los cristales más comúnmente empleados son los de corte AT entre 9 -12 MHz.

4. Conclusiones

El desarrollo instrumental realizado basado en detección piezoeléctrica permitió obtener una respuesta de medida en forma rápida y

a tiempo real con resultados satisfactorios de precisión y sensibilidad. Su diseño sencillo y de fácil construcción permite su aplicación a diversas áreas tales como medicina, biología, procesos industriales, agroindustriales, control de la contaminación, entre otras. El principio de la determinación se fundamenta en una microgravimetría que se alcanza mediante el uso de una microbalanza de cristal de cuarzo representada por un sensor piezoeléctrico en este caso con una frecuencia de corte de 10 Mhz.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean agradecer y reconocer la valiosa colaboración del Ingeniero Bill S. Torres, Director de la Dirección de Medios Electrónicos y Telemática de la Universidad de Carabobo y el Profesor Fabián Robledo del Departamento de Electrónica y Comunicaciones de la Escuela de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo por la gestión de préstamo del equipo *Contador de Frecuencia Hewlett Packard 5385A*.

5. Referencias

- [1] M. Escalona, E. Mejías, C. Vega, y L. Manganiello, "Prototipo para la medición de H_2S , basado en sensores piezoeléctricos para la evaluación de la halitosis," *Revista Ingeniería UC*, vol. 23, no. 3, pp. 351–375, 2016.
- [2] C. De Sousa y L. Manganiello, "Estado del Arte: Aplicaciones de los sensores piezoeléctricos en la detección de elementos contaminantes en alimentos," *Revista de Ingeniería UC*, vol. 25, no. 3, pp. 433–447, 2018.
- [3] L. Escalona, L. Manganiello, M. López, y C. Vega, "Los sensores químicos y su utilidad en el control de gases contaminantes," *Revista Ingeniería UC*, vol. 19, no. 1, pp. 74–88, 2012.
- [4] H. Leyton y N. Roa, "Representación matemática y técnicas de caracterización para celdas piezoeléctrica," *Revista Inventum*, vol. 12, no. 22, pp. 66–75, 2017. <http://dx.doi.org/10.26620/uniminuto.inventum.12.22.2017.65-74>
- [5] M. Starr and X. Wang, "Coupling of piezoelectric effect with electrochemical processes," *Nano Energy*, vol. 14, pp. 296–311, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.035>

- [6] C. O'Sullivan and G. Guilbault, "Commercial quartz crystal microbalances – Theory and applications," *Biosensors y Bioelectronics*, vol. 14, no. 8–9, pp. 663–670, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(99\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00040-8)
- [7] A. Bratov, J. Peral, y S. Alegret, "Review. Sensores Químicos Piezoeléctricos," *Química Analítica*, vol. 14, no. 1, pp. 3–16, 1995.
- [8] E. Flores, J. Flores, M. Morín, E. Gutiérrez, M. Mendoza, y S. Alcántara, "Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Superficies y Vacío*, vol. 23, pp. 153–160, 2010.
- [9] J. M. Hernandez, C. Mendoza, V. Altuzar, S. Muñoz, S. Mendoza, y A. Saucedo, "Fabricación de biosensores piezoeléctricos para la lectura de interacciones antígeno-anticuerpo," *Revista Mexicana de Física E*, vol. 58, no. 1, pp. 67–74, 2012.
- [10] S. Babar, B. Ghatak, S. Dutta, N. Debabhuti, P. Chakraborty, P. Sharma, A. Ghosh, B. Tudu, S. Mitra, M. PoddarSarkar, N. Bhattacharyya, and R. Bandyopadhy, "Detection of 3-Carene in mango using a quartz crystal microbalance sensor," *Sensors and Actuators B*, vol. 230, pp. 791–800, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.005>
- [11] P. Sharma, A. Ghosh, B. Tudu, S. Sabhapondit, B. Devi Baruah, P. Tamuly, N. Bhattacharyya, and R. Bandyopadhyaya, "Monitoring the fermentation process of black tea using QCM sensor based electronic nose," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 219, pp. 146–157, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.013>
- [12] W. Wojciech, M. Tomasz, D. Tomasz, G. Jacek, and N. Jacek, "Electronic noses: Powerful tools in meat quality assessment," *Meat Science*, vol. 131, pp. 119–131, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2017.04.240>
- [13] H. Bhimaraju, R. Jain, and N. Nag, "Low-Cost Enhancement of Facial Mask Filtration to Prevent Transmission of COVID-19," *Biometrics & Biostatistics International Journal*, vol. 9, no. 5, pp. 169–177, 2020. <http://dx.doi.org/10.15406/bbij.2020.09.00316>
- [14] D. Pontes, A. López, and T. Ferreira, "Measurement of flow rate using straight pipes and pipe bends with integrated piezoelectric sensors," *FlowMeasurement and Instrumentation*, vol. 60, pp. 208–216, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2018.03.001>
- [15] J. Hernández, "Diseño de un arreglo de 8 sensores de microbalanzas de cuarzo para su aplicación como biosensor de interacciones biomoleculares en líquidos," Trabajo Especial de Grado, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, México, 2011.
- [16] Fairchild Semiconductor, *HCMOS Crystal Oscillators*, 1983, Application Note 340.
- [17] Texas Instruments, *SNx4HC04 Hex Inverters Datasheet SCLS078G*, Revised September 2015.
- [18] L. Manganiello, "Desarrollo de sistemas de screening de muestras líquidas y sólidas basado en el empleo de sensores piezoeléctricos," Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica y Ecología, España, 2002.
- [19] D. Skoog y D. West, *Química Analítica*, 4 ed. México, D. F.: McGraw-Hill, 1992.
- [20] S. Bruckenstein and M. Shay, "Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution," *ElectrochimicaActa*, vol. 30, no. 10, pp. 1295–1300, 1985. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)85005-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)85005-2)
- [21] E. Uttenthaler, C. Koblinger, and S. Drost, "Quartz crystal biosensor for detection of the African Swine Fever disease," *Analytica Chimica Acta*, vol. 362, pp. 91–100, 1998. <https://doi.org/10.1016/S0003-2670%2897%2900693-4>
- [22] D. Skoog y D. West, *Análisis Instrumental*, 2nd ed. México, D.F.: McGraw-Hill, 1989.
- [23] D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 2ª edición / correspondiente a la 5ª ed. original norteamericana ed. España: Editorial Reverté S.A., 2001.
- [24] D. Skoog, D. West, J. Holler, y S. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª ed. México: International Thomson Editores, S.A., 2005.
- [25] B. Castillo y R. González, "Artículo de Revisión: Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos," *Revista Cubana de Farmacia*, vol. 30, no. 1, 1996.
- [26] R. Buck, E. Lindner, W. Kutner, and G. Inzelt, "Piezoelectric Chemical Sensors," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, no. 6, pp. 1139–1160, 2004. <https://doi.org/10.1351/pac200476061139>